

PRO
U.S. 5-988139
10/09/98 11/19/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru TAKIZAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: SOLIDIFYING MATERIAL FOR CELL ELECTROLYTE SOLUTION, AND CELL COMPRISING THE
SOLIDIFYING MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|
| JAPAN | 2000-354591 | November 21, 2000 |
| JAPAN | 2000-354592 | November 21, 2000 |
| JAPAN | 2001-126099 | April 24, 2001 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618
C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

47
12.6.01

JC879 U.S. PRO
09/988139
11/19/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月21日

出願番号

Application Number:

特願2000-354591

出願人

Applicant(s):

大日精化工業株式会社

2001年11月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3096489

【書類名】 特許願
【整理番号】 DN11151
【提出日】 平成12年11月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 04/02
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 滝沢 稔
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 杉戸 善文
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 小熊 尚実
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 土居 誠司
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 中村 道衛
【特許出願人】
【識別番号】 000002820
【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012561

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用電解質溶液の固形化材および電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】

α 、 β -エチレン系不飽和基を有する疎媒性重合体鎖（A：ハードセグメント）と、親媒性重合体鎖（B：親媒性セグメント）とからなるグラフト共重合体であり、上記親媒性セグメントには、カルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および／又はポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項2】

グラフト共重合体中のハードセグメントが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびポリ（メタ）アクリルエステルからなる群から選ばれた重量平均分子量3,000～20,000の炭化水素鎖であり、グラフト共重合体中のハードセグメントが0.5～70重量%である請求項1に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項3】

さらにグラフト共重合体の85重量%以下の疎媒性エラストマーを含む請求項1に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項4】

厚みが0.0005～2mmのフィルムに成形されている請求項1～3の何れか1項に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項5】

請求項1～4の何れか1項に記載の固形化材によって固形化された電解質溶液を使用したことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の電解質溶液の固形化材および該固形化材によって固形化され

た電解質溶液を有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より電池の電解質溶液は液状であるので、安全性の面からも電解質溶液は容器に格納されている。該電解質溶液を長期的に安全に保持するためには、上記容器は頑丈である必要があり、その結果、電池を薄型にすることは困難であった。近年、高分子物に電解質溶液を吸収させて電解質溶液を固形化し、電解質溶液の電池からの漏洩を防ぎ、安全性を向上させると共に、電池の形状の自由性、電池の薄型化、さらには大面積化による高出力が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

電解質溶液を固形化する従来の高分子物は、架橋構造を有しており、溶剤に不溶性であり、且つ熱によって溶融されないことから、均一厚さの薄いフィルムに成形することができない。電池の小型化、薄膜化には薄いフィルム状の固体電解質の使用が必須であるが、上記高分子物を薄いフィルム状に成形できないことから、均一厚みで薄いフィルム状の固体電解質を得ることは困難であった。

従って、本発明の目的は、均一な厚さで且つ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸収して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、 α 、 β －エチレン系不飽和基を有する疎媒性重合体鎖（A：ハードセグメント）と、親媒性重合体鎖（B：親媒性セグメント）とからなるグラフト共重合体であり、上記親媒性セグメントには、カルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および／又はポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材、および該固形化剤を用いた電池を提供する。

本発明で使用するグラフト共重合体は、溶媒に溶解又は微分散させることができ、あるいは熱によって溶融させることができるので、任意の厚みのフィル

ムに成形することができる。該フィルムは電池の高濃度電解質溶液を良好に吸収して、高濃度電解質溶液を固形化することができ、該固形化された電解質溶液は良好な導電性を有する。

【0005】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の固形化材を構成するハードセグメントとしては、重量平均分子量3,000～20,000の重合体鎖の末端に、 α 、 β -エチレン系不飽和基を有するポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステルおよびポリアクリロニトリルなどが挙げられる。重量平均分子量が3,000未満ではグラフト重合体においてハードセグメントの結晶化による物理的架橋作用を示さず、20,000を超えるとブロック共重合体の製造が困難となる。ハードセグメントの量は、グラフト共重合体中で1～70重量%の範囲であり、1重量%未満ではハードセグメントの結晶化による架橋作用が発現せず、70重量%を超えると電解質溶液に対する吸収量が小さくなり好ましくない。好ましくは2.5～50重量%の範囲である。

【0006】

上記ハードセグメントにグラフト重合させる親媒基を有する単量体単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸、(メタ)スチレンスルホン酸、2-アクリロイルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、ビニルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホサクシネートなどのアルカリ金属塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

【0007】

これらの単量体の組み合わせは電解質溶液を構成している溶媒によって異なる。電解質溶液には水系と非水系とがあり、これらの系の溶媒を吸収するような組成の単量体を組み合わせてグラフト重合することが好ましい。

【0008】

本発明の固化化剤を、リチウム電池に代表される非水系電解質溶液に対して使用する場合には、前記親媒性セグメントに使用する单量体として、通常の重合性不飽和基有するエステル系单量体、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸ラウロイル、(メタ)アクリル酸ステアリル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレングリコール(重量平均分子量200~1,000)、(メタ)アクリロイル基を有するポリプロピレングリコール(重量平均分子量200~1,000)、(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合体(重量平均分子量200~1,000)が挙げられる。

これらの中で、電池に使用される非水系電解質溶液中でイオンを移送するのに適した親媒性セグメントを形成する单量体としては、少なくともポリエチレングリコール基を有するポリオキシアルキレン基含有单量体が重要であって、ポリエチレングリコール基単独あるいはポリプロピレングリコールとの共重合体を有する单量体を用いることが好ましい。

【0009】

本発明の固化化材の架橋性を強固にするために、少量の多官能性の单量体を共重合してもよい。これらの多官能性の单量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ポリエチレングルコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性の单量体の添加量は前記单官能单量体の5重量%以下であることが好ましい。

【0010】

グラグト重合に際して使用する重合開始剤としては、ラジカル発生剤、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノバレリック酸、ベンゾイルパー

オキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、過流酸アンモニウムおよびそのアルカリ塩、過酸化水素などが挙げられる。また加熱のみによって重合させてもよい。

【0011】

又、グラフト重合に際して使用する溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、トルエン、キシロール、ターベン、ペンタン、ナフテン、灯油、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアルデヒド、ジオキソラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ブチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メタノール、水などが挙げられる。

【0012】

以上の如くして得られる本発明の固形化材は、水系溶解型、水分散型、溶剤分散型、溶剤溶液型、粉末状などの何れの形態でも採り得る。以上の本発明で使用する高分子物の製造方法自体は、本出願人が開示した特開平2-1715号公報及び特開平2-265909号公報に示してある。

本発明の固形化材はフィルム状であることが好ましい。フィルム化の方法としては、前記固形化材の溶液又は分散液を用いて流延および乾燥するキャスト方法、あるいは熱可塑性樹脂に粉末の固形化材を分散し、該分散物を押出方式、カレンダー方式などでフィルム化することができる。特に得られるフィルムに優れた強度を付与するために、前記固形化材の溶液又は粉末に天然又は合成の樹脂類を添加することができる。

【0013】

天然物又は合成の樹脂としては、優れた耐薬品性を有する樹脂、例えば、天然ゴム、クロロブレン、イソブレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の合成ゴムなどが挙げられる。これらの共重合体は、ランダム、ブロックあるいはグラフトのいずれの結合様式の共重合体であってもよい。添加量は、固形化材の85重量%以下であることが好ましい。添加量が85重量%を超えると、得られるフィルムの電気伝導度が小さく、電解質溶液の固形化材としては使用できない。その他の添加剤として可塑剤も使

用でき、特に耐薬品性のあるプロセスオイルが有効である。

【0014】

以上の如くして得られるフィルムの厚さは0.0001~2mmである。0.0001mm未満の厚みでは均質なフィルムが得られない場合がある。又、2mmを超えるとフィルム化が困難であり、電解質溶液の吸収に長時間を必要とするし、また、このような厚みでは薄型の電池が得られない。

【0015】

本発明の固形化材に吸収させる電池の電解質としては、希硫酸、塩化カリウム、塩化亜鉛、水酸化カリウム、過塩素酸リチウム、LiBF、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₂などのリチウム塩が挙げられるである。

【0016】

上記電解質の媒体としては、例えば、水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-アブチロラクトン、メチルフォルナート、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0017】

電池用の電解質溶液は、その種類によって異なり、大きくは水系と非水系（非プロトン系）に分かれる。本発明の固形化材は、そのハードセグメントに対して貧溶媒であり、その親媒性セグメントに対して良溶媒である電解質溶液を選択することによって、電解質溶液を良好に吸収し、電解質溶液を固形化することができる。また、電解質溶液の溶媒に合わせてハードセグメントおよび親媒性セグメントを選択および組み合わせることも好ましい。

【0018】

電解質溶液が水系の時は、本発明の固形化材は、イオン性親媒基を含有することが好ましく、非水系の時はアルカリイオンの移送に係るポリエチレンオキサイドを含むポリオキシアルキレン基を本発明の固形化材に含有させることが重要である。電解質溶液の吸収量は、本発明の固形化材の厚さとイオン性基或いはポリ

エチレングリコール基を含むポリオキシアルキレン基の含有量によって異なるが、本発明の固形化材は、その5～5,000重量%の電解質溶液を吸収し固形化することができる。好ましくは10～2,000重量%である。吸収量が5重量%未満では固形化された電解質溶液の電気伝導が小さすぎ、5,000重量%を超えると、電解質溶液を吸収したフィルム状固形化材の強度が弱くなり、電解質溶液を吸収した状態での体積変化が大きく、電池への適用が困難となる。

【0019】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

30部のアクリル酸、70部の重量平均分子量約300のポリエチレングリコールモノメタアクリレート、30部のメタアクリロイル基を有するポリスチレン（重量平均分子量約6,000）を、100部のメチルエチルケトンと180部のシクロヘキサンとからなる混合溶媒に溶解し、該溶液に1.1部のアゾビスイソブチロニトリルを混合し、窒素ガス雰囲気下で70℃で8時間重合した。冷却後15%苛性カリメタノール溶液で生成した高分子物中のカルボキシル基を中和し、溶媒を留去して固形分を50%に調整した。溶液中の高分子物の粒径は約300nmであった。この溶液から取り出した高分子物の脱イオン水に対する吸水量は、その重量の約2,000%であった。

【0020】

試験

上記重合物の溶液と、濃度20%ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン（SBR-TR）からなるブロック共重合体（ポリスチレン含有量30%、重量平均分子量10万）のトルエン/メチルエチルケトン溶液とを、表1に記載の重量比（固形分）でそれぞれ混合し、キャスティング法により約100μm厚のフィルムを成形した。表1にそれぞれのフィルムによる吸液量と電気伝導度の関係を示した。電気伝導度は25℃で各溶液（脱イオン水、10%KCl水溶液）にフィルムを24時間浸漬し、取り出して1cm²の白金のプレートに挟み、6

Vの電圧を掛け、その時の電流より算出した。吸液量は各溶液（脱イオン水、10%KC1水溶液）にフィルムを24時間浸漬し重量変化より算出した。

【0021】

【表1】

表1

| 高分子物／SBR-TR (重量比) | 乾燥フィルムの導電度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | 脱イオン水吸 収フィルムの導 電度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | KC ℥水吸 収 導 電 度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | 脱イオン 水の吸 収 率 (重量%) | KC ℥水 の吸 収率 (重量%) |
|----------------------|--|---|--|--------------------------------|----------------------------|
| 0/100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 25/75 | 1.2×10^{-11} | 1.1×10^{-2} | 2.8×10^{-3} | 250 | 160 |
| 50/50 | 1.0×10^{-6} | 1.1×10^{-2} | 1.4×10^{-2} | 350 | 200 |
| 75/25 | 2.9×10^{-6} | 2.2×10^{-2} | 8.4×10^{-2} | 510 | 220 |

【0022】

表1より、本発明の固形化材の含有量が25%以上で、かつ電解質溶液を吸収したフィルムは十分な電気伝導度を示すことが分かった。これらから本発明の固形化材がカドニカ電池、ニッケル-水素電池などの電池の電解質溶液の固形化材として使用できることが分かる。又、本発明の固形化材は、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンなどを約300~800%の量で吸収することができる。このことから、本発明の固形化材はリチウム電池における非プロトン性溶媒からなる電解質溶液の固形化材として利用できる。

【0023】

【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、均一な厚さで且つ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸収して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一な厚さで且つ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸收して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供すること。

【解決手段】 α , β -エチレン系不飽和基を有する疎媒性重合体鎖と、親媒性重合体鎖とからなるグラフト共重合体であり、上記親媒性重合体鎖には、カルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および／又はポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材、および該固形化材を用いた電池。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002820]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
氏 名 大日精化工業株式会社